

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the non-sintering cadmium negative electrode characterized by to perform predetermined-time overdischarge further and subsequently to precharge after the discharge process in the above-mentioned charge-and-discharge process completes and carries out a polarity inversion in the manufacture approach of the non-sintering cadmium negative electrode produced by passing through the charge-and-discharge process which performs perfect charge and discharge in a sodium hydroxide after winding the negative-electrode precursor containing cadmium oxide or cadmium hydroxide, and metal cadmium around a curled form with a counter electrode plate and a separator.

[Claim 2] The manufacture approach of the non-sintering cadmium negative electrode according to claim 1 which regulates the current value in said overdischarge so that it may become smaller than an average discharge current value until it carries out a polarity inversion.

[Claim 3] The manufacture approach of a non-sintering cadmium negative electrode according to claim 1 that the mean particle diameter of said metal cadmium is 0.8-2.0 micrometers.

[Claim 4] The plate containing cadmium oxide or cadmium hydroxide, and metal cadmium The 1st step which manufactures a non-sintering cadmium negative electrode through the charge-and-discharge process which performs perfect charge and discharge in a sodium hydroxide after winding around a curled form with a counter electrode plate and a separator, The 2nd step which obturates a cell can after inserting this into a cell can after winding the above-mentioned non-sintering cadmium negative electrode with a positive electrode and a separator and producing a generation-of-electrical-energy element, and pouring in the electrolytic solution into a cell can further, After a discharge process completes and carries out a polarity inversion in the 1st step of the above in the manufacture approach of a nickel cadmium battery of ****(ing), while performing predetermined time overdischarge further and precharging subsequently The manufacture approach of the nickel cadmium battery characterized by using a potassium hydroxide as the electrolytic solution used at the 2nd step of the above.

[Claim 5] The manufacture approach of the nickel cadmium battery according to claim 4 which regulates the current value in said overdischarge so that it may become smaller than an average discharge current value until it carries out a polarity inversion.

[Claim 6] The manufacture approach of a nickel cadmium battery according to claim 4 that the mean particle diameter of said metal cadmium is 0.8-2.0 micrometers.

[Translation done.]

DERWENT-ACC-NO: 1998-547982

DERWENT-WEEK: 200415

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-sintering type **cadmium negative electrode**
manufacture for nickel-cadmium storage battery - involves
performing over discharge for predetermined time after
discharge completion of wound negative electrode
precursor in sodium hydroxide

PATENT-ASSIGNEE: SANYO ELECTRIC CO LTD[SAOL]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0043734 (February 27, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3500030 B2	February 23, 2004	N/A	007	H01M 004/26
JP 10241724 A	September 11, 1998	N/A	007	H01M 010/28

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3500030B2	N/A	1997JP-0043734	February 27, 1997
JP 3500030B2	Previous Publ.	JP 10241724	N/A
JP 10241724A	N/A	1997JP-0043734	February 27, 1997

INT-CL (IPC): H01M004/26, H01M004/38 , H01M010/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10241724A

BASIC-ABSTRACT:

The method involves winding a negative electrode precursor containing cadmium oxide or **cadmium hydroxide** and metal cadmium in the shape of swirl with a counter electrode board and a separator. The wound negative electrode precursor is then passed through charging and discharging process to perform complete charging and discharging in sodium hydroxide. After discharge processing, an over discharge is performed for predetermined time. Subsequently a **pre-charge** processing is performed.

ADVANTAGE - Improves reliability of battery. Maintains airtight nature of battery effectively. Suppresses deterioration in charging property. Suppresses deactivation by over discharge. Improves battery cycle characteristics.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: NON SINTER TYPE CADMIUM NEGATIVE ELECTRODE
MANUFACTURE NICKEL
CADMIUM STORAGE BATTERY PERFORMANCE DISCHARGE
PREDETERMINED TIME
AFTER DISCHARGE COMPLETE WOUND NEGATIVE ELECTRODE
PRECURSOR SODIUM
HYDROXIDE

DERWENT-CLASS: L03 X16

CPI-CODES: L03-E01B4;

EPI-CODES: X16-B01A1; X16-E01G; X16-E05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1504U; 1514U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-164206

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-427212

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241724

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁶H 0 1 M 10/28
4/26

識別記号

F I

H 0 1 M 10/28
4/26A
G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-43734

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月27日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 平川 彰

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 細田 正弘

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 大原 淳

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大前 要

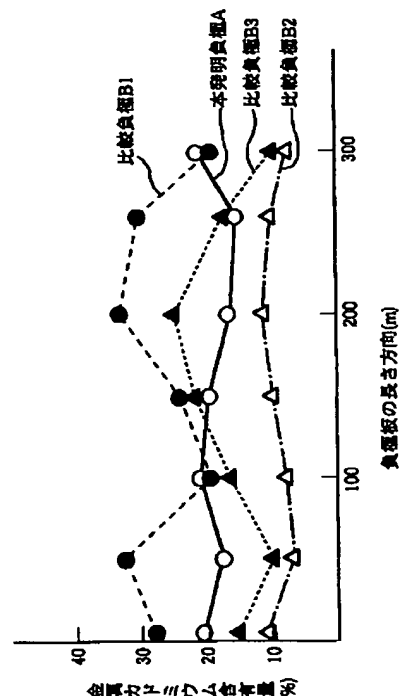
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非焼結式カドミウム負極の製造方法及びニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池の密閉系を崩すことなく、電池や電極の性能及び信頼性を向上させることができる非焼結式カドミウム負極の製造方法及びニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと金属カドミウムとを含む負極前駆体を、対極板及びセパレータと共に渦巻き状に巻回した後、水酸化ナトリウム中で充放電を行う充放電工程を経ることにより作製される非焼結式カドミウム負極の製造方法において、上記充放電工程における放電工程が終了して転極した後、更に所定時間過放電を行い、次いでプリチャージすることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと金属カドミウムとを含む負極前駆体を、対極板及びセパレータと共に渦巻き状に巻回した後、水酸化ナトリウム中で完全充放電を行う充放電工程を経ることにより作製される非焼結式カドミウム負極の製造方法において、上記充放電工程における放電工程が終了して転極した後、更に所定時間過放電を行い、次いでプリチャージすることを特徴とする非焼結式カドミウム負極の製造方法。

【請求項2】 前記過放電における電流値を、転極するまでの平均放電電流値より小さくなるように規制する請求項1記載の非焼結式カドミウム負極の製造方法。

【請求項3】 前記金属カドミウムの平均粒子径が0.8～2.0μmである請求項1記載の非焼結式カドミウム負極の製造方法。

【請求項4】 酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと金属カドミウムとを含む極板を、対極板及びセパレータと共に渦巻き状に巻回した後、水酸化ナトリウム中で完全充放電を行う充放電工程を経て非焼結式カドミウム負極を製造する第1ステップと、

上記非焼結式カドミウム負極を正極及びセパレータと共に巻回して発電要素を作製した後、これを電池缶内に挿入し、更に電池缶内に電解液を注入した後、電池缶を封口する第2ステップと、

を有するニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法において、

上記第1ステップにおいて、放電工程が終了して転極した後、更に所定時間過放電を行い、次いでプリチャージすると共に、上記第2ステップで用いられる電解液として、水酸化カリウムを用いることを特徴とするニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法。

【請求項5】 前記過放電における電流値を、転極するまでの平均放電電流値より小さくなるように規制する請求項4記載のニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法。

【請求項6】 前記金属カドミウムの平均粒子径が0.8～2.0μmである請求項4記載のニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非焼結式カドミウム負極の製造方法及びこの製造方法により作製された負極を用いるニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニッケル-カドミウム蓄電池に用いられるカドミウム負極には、ニッケル粉末を焼結して作製した多孔質の基体に活物質を保持させる焼結式と、活物質を合成繊維、糊料等と共に混練してペースト或いはスラリー状とし、これをパンチングメタル等の導電性芯体に

塗着させる方法に代表される非焼結式とがあるが、低コストで且つ高エネルギー密度を有するといった点で優れたペースト式が、広く使用されている。

【0003】しかしながら、上記非焼結式カドミウム負極は、焼結式のような導電性の基体を有していないため、活物質相互間の導電性は極めて低いという課題がある。そこで、この課題を解決すべく、電気化学的に化成を行うことにより、活物質中に導電性マトリクスを形成する方法が知られている。この際、上記マトリクスを均一に形成するには、完全充放電を行う化成方法が望ましい。

【0004】一方、非焼結式カドミウム負極には、予備充電生成物として金属カドミウムを添加することが知られている。この金属カドミウムは、それ自体が導電剤としての役割を果たす他、金属カドミウムが添加された状態で化成を行えば、電池性能を一層向上させうることが特開平4-355054号公報に記載されている。

【0005】ここで、上記化成の方法としては、以下に示すような方法が提案されている。

①多数の充電、放電用ローラを備えた装置を用いて連続的に処理する方法。

②対極及びセパレータを用い、これらと負極とを積層状態で通電する方法。

③シート状の負極板とセパレータと対極とを渦巻き状に巻回して通電する方法。

上記3つの方法のうち、③の方法が比較的小規模な設備で大量生産が可能のため、完全充放電を行う化成方法として優れる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記③の方法では、通電中の電流分布のばらつきが生じ易いため、特に放電を終了した時点において、残存する充電状態の金属カドミウム量が多い所と少ないとが生じる。このような非焼結式カドミウム負極を電池に組み込んだ場合には、金属カドミウムが多い所では充電リザーブが少なくなつて、容易に水素ガスを発生し、この結果電池の密閉系を崩すおそれが生じる。

【0007】本発明は上記従来の課題を考慮してなされたものであって、電池の密閉系を崩すことなく、電池や電極の性能及び信頼性を向上させることができる非焼結式カドミウム負極の製造方法及びニッケル-カドミウム蓄電池の製造方法の提供を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと金属カドミウムとを含む負極前駆体を、対極板及びセパレータと共に渦巻き状に巻回した後、水酸化ナトリウム中で完全充放電を行う充放電工程を経ることにより作製される非焼結式カドミウム負極の製造方法において、上記充放電工程におけ

る放電工程が終了して転極した後、更に所定時間過放電を行い、次いでプリチャージすることを特徴とする。

【0009】負極を、対極及びセパレータと共に渦巻き状に巻回して行う化成では、通常、過放電しないよう、対極に対して1.5～2.0Vの終止電圧で放電を終了する。ところが、これでは、前記従来の技術で説明したとおり電流分布が均一になり難く、シート状の負極板の長さ方向および幅方向で金属カドミウム量のばらつきが生じやすい。このばらつきのなかで問題となるのは、放電終了後に、部分的に十分に放電されていない部分が残る場合であり、この部分は必然的に充電リザーブが不足した状態となるので、電池にした場合に水素ガス発生が起り、密閉系を崩す恐れがある。

【0010】この問題に対し、本発明では化成時の放電において過放電を行っているの、未放電部分も強制的に放電を行うことができ、充電リザーブが不足した状態となるのを回避できる。したがって、電池にした場合に水素ガスの発生を抑制することができ、電池の密閉系が保たれることになる。

【0011】また、上記方法では、化成時の電解液として水酸化ナトリウムを用いているので、放電後の活物質の形態が活性度の高い $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ となり、過放電による活物質の不活性化、すなわち充電受け入れ性の悪化を抑制することができる。尚、化成時の電解液として水酸化カリウムを用いた場合には、放電後の活物質の形態が活性度の低い $\beta\text{-Cd}(\text{OH})_2$ となるため、充電受け入れ性が悪化する。

【0012】更に、残留した金属カドミウム粉末が予備充電活物質として利用できることから、プリチャージにおける電流量を減らすことができると共に、プリチャージを行う上で導電剤として作用するため、プリチャージにおけるばらつき抑制に効果を発揮する。

【0013】また請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、過放電における電流値を、転極するまでの平均放電電流値より小さくなるように規制することを特徴とする。過放電を行う際の電流値が過放電を行う前の電流値より高いと、金属カドミウムが十分放電できずに残留し易くなるが、過放電を行う際の電流値が過放電を行う前の電流値より低ければ、金属カドミウムが良好に放電され、ばらつきを抑制することが可能である。したがって、過放電を行う際の電流値としては過放電前の電流値より低く設定する必要がある。但し、余りに電流値が低いと、化成処理に長時間を要することになるので、通常は理論容量の0.01C以上であることが好適である。

【0014】また請求項3記載の発明は、請求項1記載の発明において、金属カドミウムの平均粒子径が0.8～2.0 μm であることを特徴とする。このように規定すれば、化成処理における充放電を行う場合に、金属カドミウムが導電剤として十分に作用することができるの

で、負極の導電性が十分に確保され、電池に組み込んだ場合に負極の劣化を抑制し得る。

【0015】また請求項4記載の発明は、酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムと金属カドミウムとを含む極板を、対極板及びセパレータと共に渦巻き状に巻回した後、水酸化ナトリウム中で完全充放電を行う充放電工程を経て非焼結式カドミウム負極を製造する第1ステップと、上記非焼結式カドミウム負極を正極及びセパレータと共に巻回して発電要素を作製した後、これを電池缶内に挿入し、更に電池缶内に電解液を注入した後、電池缶を封口する第2ステップとを有するニッケルカドミウム蓄電池の製造方法において、上記第1ステップにおいて、放電工程が終了して転極した後、更に所定時間過放電を行い、次いでプリチャージすると共に、上記第2ステップで用いられる電解液として、水酸化カリウムを用いることを特徴とする。

【0016】上記の如く、化成液として、放電性が水酸化カリウムよりやや劣る水酸化ナトリウムを使用すれば、金属カドミウムの大半が水酸化カドミウムにならず残留し、過放電にもほとんど影響されない。したがって、金属カドミウムは過放電後も導電剤として充電受け入れ性を維持しつつ、しかも水酸化カリウム中であれば充放電反応に関与する程度の活性度がある。この結果、電池の電解液として水酸化カリウム主体とするものを使用すれば、予備充電活物質として利用されることになり、上記の $\gamma\text{-Cd}(\text{OH})_2$ 形成と同様、過放電による不活性化を抑制できる。尚、この金属カドミウムは予め均一に混合されていたものであるため、化成時に残留してもばらつきの要因にはならない。

【0017】また請求項5記載の発明は、請求項4記載の発明において、過放電における電流値を、転極するまでの平均放電電流値より小さくなるように規制することを特徴とする。このような方法であれば、前記請求項2記載の発明と同様の効果がある。

【0018】また請求項6記載の発明は、請求項4記載の発明において、金属カドミウムの平均粒子径が0.8～2.0 μm であることを特徴とする。このように規定するのは、金属カドミウムの平均粒子径が0.8 μm 未満では、水酸化ナトリウム中であっても水酸化カドミウムに変化し、金属カドミウムが残留しにくくなる一方、2.0 μm を超えると、水酸化カリウム中でも十分な反応性が得られなくなって、上記金属カドミウムの存在による効果が失われる共に、電池のエネルギー密度が低下するからである。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、以下に説明する。まず、酸化カドミウム80重量部と金属カドミウム20重量部とに、ナイロン繊維と水和防止剤としてのリン酸水素ナトリウムが溶解された糊料溶液とを加えて、これらを混練することにより活物質ペーストを作製

10

20

30

40

50

した。次に、この活物質ペーストを導電芯体（厚み：0.08mm）の両面に塗布して、シート状の負極前駆体を作製した。尚、上記金属カドミウムの平均粒子径（フィッシャーサブシーブサイザー）は、1.5 μ mのものを用いた。

【0020】次いで、上記シート状の負極前駆体（長さ：300m）を、ポリプロピレン織布から成るセパレータを介して、ニッケル板から成る対極と共に巻回し、これを化成液である20重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で、理論容量の0.2Cの電流で理論容量の150%まで充電した後、上記と同一の電流で対極に対して1.6Vとなるまで放電した。その後、理論容量の0.05Cの電流で完全に転極するまで放電し、更に同一電流で1時間放電するという過放電工程を経て負極を作製した。

【0021】この後、理論容量に対し5%アリチャージした後、水洗、乾燥し、更に、所定の長さに切断した。しかる後、セパレータを介して公知のニッケル正極と共に巻回して発電要素を作製した後、この発電要素を電池缶内に挿入した。次いで、電解液である30重量%の水酸化カリウムを電池缶内に注入した後、封口板により電池を封口することによりニッケル-カドミウム電池（公称容量1100mAh）を作製した。

【0022】尚、上記発明の実施の形態では、電解液として、純粋の水酸化カリウムを用いているが、これに限定するものではなく、主成分が水酸化カリウムでこれに水酸化ナトリウムが混合されているようなものを用いることもできる。また、転極するまでの間に行われる放電の電流値が一定でない場合（例えば、段階的に電流値を*

*変更して放電する場合）には、これらの平均電流値（平均電流値とは、通電した電気量の合計を通電した合計時間で除した値をいう）よりも小さな電流値で放電すれば、本発明の効果をj得ることを実験により確認している。更に、活物質としては酸化カドミウムに限定するものではなく、水酸化カドミウムを用いることもできる。

【0023】

【実施例】

〔第1実施例〕

（実施例）上記発明の実施の形態と同様にして負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下、本発明負極Aと称する。

【0024】（比較例1）過放電を行わなかった他は、上記実施例と同様にして負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下、比較負極B1と称する。

【0025】（比較例2）化成液として20%の水酸化ナトリウム水溶液の代わりに20%の水酸化カリウム水溶液を用いた他は、上記実施例と同様にして負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下、比較負極B2と称する。

【0026】（比較例3）化成液として20%の水酸化ナトリウム水溶液の代わりに20%の水酸化カリウム水溶液を用いた他は、上記比較例2と同様にして負極を作製した。このようにして作製した負極を、以下、比較負極B3と称する。尚、下記表1に上記各負極の製造方法の異なる点を示す。

【0027】

【表1】

	本発明負極A	比較負極B1	比較負極B2	比較負極B3
化成液の種類	20%NaOH		20%KOH	
過放電の有無	あり	なし	あり	なし

【0028】（実験1）上記本発明負極A及び比較負極B1～3において、極板の長さ方向においてランダムにサンプルを抜き取り、各部位における未放電の金属カドミウム含有量を調べたので、その結果を図1に示す。尚、全ての負極は、いずれもアリチャージしていない状態で測定した。

【0029】図1から明らかなように、過放電工程を経た本発明負極A及び比較負極B2は、過放電工程を経ない比較負極B1及び比較負極B3と比べて、未放電の金属カドミウム含有量のバラツキが少なくなっていることが認められる。したがって、未放電の金属カドミウ*

※ム含有量のバラツキを少なくする上では、通常の放電工程を経た後に過放電を行うのが望ましい。

【0030】（実験2）上記本発明負極A及び比較負極B1～3における充放電効率を調べたので、その結果を表2に示す。尚、実験は、対極としてニッケル極を用い、20重量%の水酸化カリウム溶液で行った。また、充放電条件は、各負極を理論容量の0.15Cで2.4時間充電し、同一電流値でニッケル極に対して1.5Vとなるまで放電するという条件である。

【0031】

【表2】

	本発明負極A	比較負極B1	比較負極B2	比較負極B3
充放電効率(%)	105	107	85	93

【0032】上記表2から明らかなように、水酸化ナト★50★リウム水溶液で化成処理を行った本発明負極A及び比較

負極B1は、水酸化カリウム水溶液で化成処理を行った比較負極B2及び比較負極B3と比べて、充放電効率が向上していることが認められる。したがって、充放電効率を向上させる上では、水酸化ナトリウム水溶液で化成処理を行うのが望ましい。

【0033】また、上記実験1及び2から、未放電の金属カドミウム含有量のバラツキを少なくすると共に充放電効率を向上させるには、水酸化ナトリウム水溶液で化成処理を行い、且つ通常の放電工程を経た後に過放電を行うのが望ましいことが理解できる。

【0034】(実験3) 過放電時の電流値を変化させる(0.05~0.4C)他は、上記本発明負極Aと同様にして負極を作製し、上記実験1と同様の方法で、これら負極における未放電の金属カドミウム含有量を調べたので、その結果を表3に示す。尚、全ての負極は、いずれもプリチャージしていない状態で測定し、また参考のために全く過放電しないものについても同様に調べた。

【0035】

【表3】

過放電電流値	残留金属カドミウム量(%)		
	平均値	最大値	最小値
0.05C	18	21	15
0.1C	18	22	15
0.2C	21	27	17
0.4C	23	29	18
過放電無し	25	33	19

$$\text{充放電効率}(\%) = \frac{\text{放電電流値}(\text{mA}) \times \text{時間}(\text{h})}{\text{充電電流値}(\text{mA}) \times \text{時間}(\text{h})} \times 100$$

【0039】

※ ※【表4】

金属カドミウム粒子径	残留金属カドミウム量(%)	充放電効率(%)
0.8 μm	11	96
1.0 μm	15	102
1.2 μm	17	105
1.5 μm	18	105
1.8 μm	20	102
2.0 μm	23	98
2.4 μm	28	93

【0040】表4から明らかなように、金属カドミウムの粒子径が大きくなると、残留する金属カドミウム量は減少する。これは、粒子径が小さい程反応性が高く、化成処理で放電されやすくなるためである。また、充放電効率は、金属カドミウムの粒子径が小さい過ぎても、また大き過ぎても低くなることが認められる。これ★50

*【0036】表3から明らかなように、過放電時の電流値が通常放電時の電流値(本例では0.2C)より小さい場合には、未放電の金属カドミウム含有量のばらつき(最大値から最小値を減じた値)が小さくなっている一方、過放電時の電流値が通常放電時の電流値と同等かそれより大きい場合には、未放電の金属カドミウム含有量のばらつきが大きくなることが認められる。したがって、未放電の金属カドミウム含有量のばらつきを小さくするには、過放電時の電流値を通常放電時の電流値より小さく設定する必要がある。尚、全く過放電しないものについては、未放電の金属カドミウム含有量のばらつきが非常に大きくなることが認められる。

【0037】(実験4) 添加する金属カドミウムの平均粒子径(フィッシャーサブシーブサイザー)を変化させる(0.8~2.4 μm)他は、上記本発明負極Aと同様にして負極を作製し、上記実験1及び2と同様の方法で、これら負極における未放電の金属カドミウム含有量と充放電効率とを調べたので、その結果を表4に示す。尚、いずれの負極においてもプリチャージしていない状態で未放電の金属カドミウム含有量を測定した。

【0038】

【数1】

★は以下に示す理由によるものと考えられる。

【0041】即ち、金属カドミウムの粒子径が小さくなると、殆どの金属カドミウムが化成時に放電されてしまうため、電池を構成した場合に、水酸化カリウム中で充放電に寄与する金属カドミウムが殆ど残留せず、この結果充放電効率が低下する。

【0042】尚、この際、必要量の予備充電活物質を得るため、プリチャージの電力量を多くすることが考えられるが、この方法ではプリチャージの電力量が増えるため、生産効率が低下して電池の製造コストが高騰し、しかも導電剤として作用する金属カドミウムが少ないことから、プリチャージを行うときの反応性が低く、プリチャージにおけるばらつき発生の要因となるといった課題が新たに生じる。

【0043】一方、金属カドミウムの粒子径が大きくなると、化成処理後も多量の金属カドミウムが残存するが、金属カドミウムの粒子径が大きくなり過ぎると反応性が低くなるため、やはり充放電効率が低下する。

【0044】尚、この際、必要量の予備充電活物質を得るため、上記と同様に、プリチャージの電力量を多くすることが考えられる。この場合は、導電剤として作用する金属カドミウムは多量に存在することから、プリチャージにおけるばらつきは減少する。しかし、この方法でも、プリチャージの電力量が増えて、生産効率が低下して電池の製造コストが高騰するという課題があり、しかも充放電反応に寄与しない活物質が増加することから、電池のエネルギー密度が低下するという問題が生じる。これらのことを考慮すると、金属カドミウムの*

*粒子径は0.8～2.0 μ mの範囲にあることが望ましい。

【0045】〔第2実施例〕

(実施例) 上記発明の実施の形態と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、本発明電池aと称する。

【0046】(比較例1) 電解液として、30%の水酸化ナトリウムを用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池b1と称する。

【0047】(比較例2) 負極として、前記第1実施例の比較例2の方法で作製した負極を用いる他は、上記実施例と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池b2と称する。

【0048】(比較例3) 電解液として、30%の水酸化ナトリウムを用いる他は、上記比較例2と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池b3と称する。尚、下記表5に上記各電池の製造方法の異なる点を示す。

【0049】

【表5】

	本発明電池 a	比較電池 b 1	比較電池 b 2	比較電池 b 3
化成液の種類	2 0 % N a O H		2 0 % K O H	
過放電の有無	あり			
電解液の種類	30%KOH	30%NaOH	30%KOH	30%NaOH

【0050】(実験) 上記本発明電池a及び比較電池b1～3におけるサイクル特性を調べたので、その結果を図2に示す。尚、実験条件は、理論容量の0.1Cの電流で16時間充電した後、1時間休止し、更に理論容量の1Cの電流で放電した後、1時間休止するというサイクルを繰返し行うという条件である。図2から明らかなように、本発明電池aは比較電池b1～3に比べてサイクル特性が向上していることが認められる。

【0051】

【発明の効果】 以上説明したように本発明の製造方法で作製した負極は、充電リザーブが不足した状態になるのを回避できるので、この負極を用いて電池を作製した場合に水素ガスの発生を抑制することができ、電池の密閉系が保たれることになる。また、放電後の活物質の形態※

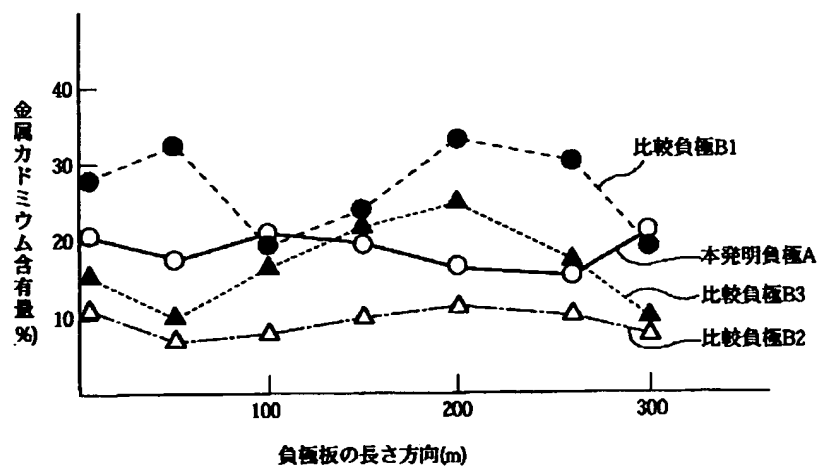
※が活性度の高い γ -Cd(OH)₂となるため、充電受け入れ性の悪化を抑制することができる。更に、本発明の製造方法で作製した負極を用いた電池では、金属カドミウムは予備充電活物質として利用されるので、過放電による不活性化を抑制できる。これらのことから、電池の密閉系を崩すことなく、サイクル特性等の電池や電極の性能及び信頼性を向上させることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

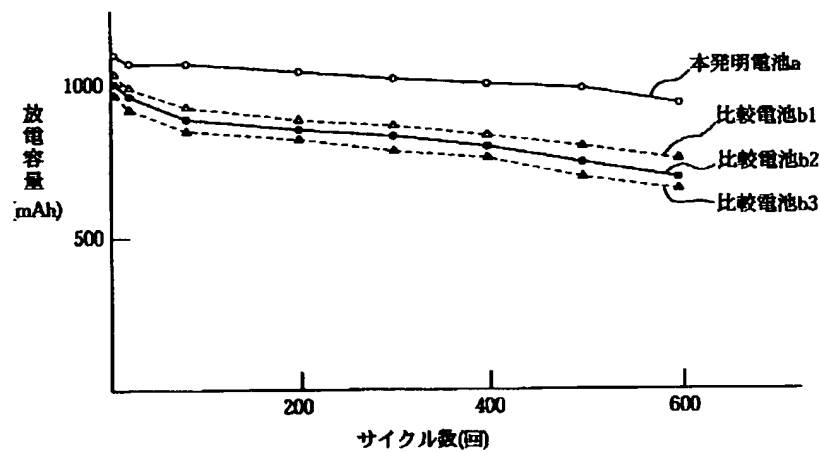
【図1】 本発明負極A及び比較負極B1～3における、長さ方向の各点と未放電の金属カドミウム含有量との関係を示すグラフである。

【図2】 本発明電池a及び比較電池b1～3におけるサイクル特性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 神林 誠
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 大久保 雅浩
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**